

3/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts.
reserv.

012766980

WPI Acc No: 1999-573100/199949

XRAM Acc No: C99-167418

XRPX Acc No: N99-422444

Method for recycling of permanent magnets forming part of
scrap material

Patent Assignee: VACUUMSCHMELZE GMBH (VACS)

Inventor: ADLER E; BLANK R; REPPEL G W; ZAPF L; REPPEL G

Number of Countries: 022 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19843883	C1	19991007	DE 1043883	A	19980924	199949 B
WO 200017894	A1	20000330	WO 99DE3077	A	19990924	200024
TW 453907	A	20010911	TW 99116292	A	19990922	200242

Priority Applications (No Type Date): DE 1043883 A 19980924

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19843883	C1	5	B09B-003/00		
-------------	----	---	-------------	--	--

WO 200017894	A1	G	H01F-001/057		
--------------	----	---	--------------	--	--

Designated States (National): JP KR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

TW 453907	A	B09B-003/00			
-----------	---	-------------	--	--	--

Abstract (Basic): DE 19843883 C1

NOVELTY - Separation of magnetic materials from other materials includes application of a gaseous medium to embrittle the magnetic materials, and application of mechanical processes which are carried out before and/or during and/or after application of the gaseous medium. The magnetic materials recovered are used to manufacture permanent magnets.

USE - For recycling of permanent magnets forming part of scrap material.

ADVANTAGE - The method is simple and cost effective. It is applicable on an industrial scale.

THIS PAGE IS BLANK

pp; 5 DwgNo 0/0

Title Terms: METHOD; RECYCLE; PERMANENT; MAGNET; FORMING; PART; SCRAP;
MATERIAL

Derwent Class: L03; M24; M25; P41; P43

International Patent Class (Main): B09B-003/00; H01F-001/057

International Patent Class (Additional): B02C-019/12; C22B-007/00;
C22B-059/00; H01F-001/055

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-B02; M24-A07A; M25-E

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2005 Dialog, a Thomson business

THIS PAGE IS BLANK



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 198 43 883 C 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 09 B 3/00

②1 Aktenzeichen: 198 43 883.4-44
②2 Anmeldetag: 24. 9. 98
④3 Offenlegungstag: -
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 10. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 **Patentinhaber:**
Vacuumschmelze GmbH, 63450 Hanau, DE

⑦4 **Vertreter:**
Epping, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 82131
Gauting

⑦2 **Erfinder:**
Reppel, Georg Werner, Dipl.-Phys., 63546
Hammersbach, DE; Blank, Rolf, Dr., 63538
Großkrotzenburg, DE; Zapf, Lothar, Dr., 63755
Alzenau, DE; Adler, Eberhard, Dr., 63517
Rodenbach, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 1 53 744 A2

⑤4 **Verfahren zur Wiederverwendung von Dauermagneten**

⑤7 Beschrieben ist ein Verfahren zur Wiederverwendung
von Dauermagneten, welches die folgenden Schritte um-
faßt:
- Abtrennung des Magnetmaterials von einem Verbund-
körper unter Einwirkung eines gasförmigen Materials,
welches das Magnetmaterial durch dessen Einwirkung
versprödet wobei ggf. vor und/oder während und/oder
nach der Einwirkung des gasförmigen Materials eine me-
chanische Einwirkung auf den Verbundkörper erfolgt,
welche den Vorgang der Abtrennung unterstützt,
- Wiederverwendung des gewonnenen Magnetmaterials
zur Herstellung von fabrikneuen Dauermagneten.

DE 198 43 883 C 1

DE 198 43 883 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederverwendung von Dauermagneten durch Trennung des Magnetmaterials von einem Verbundkörper und Wiederverwendung des gewonnenen Magnetmaterials zur Herstellung von fabrikneuen Magnetmaterialien.

In zunehmendem Maße müssen technische Produkte, insbesondere Abfall von technischen Produkten, wie z. B. Fernsehgeräte, HiFi-Anlagen, Computer, Monitore, Peripheriegeräte, zur Wiederverwendung ihrer Einzelkomponenten bzw. der Herstellungsmaterialien wiederverwendet, bzw. rezykliert werden. Diese technischen Produkte stellen Verbundkörper aus verschiedenen Einzelmaterialien dar, welche zu einem gewissen Teil Magnetmaterial, wie z. B. Nd-Fe-B, enthalten.

So sind beispielsweise aus der US 5,390,257 Lautsprecher bekannt, die Dauermagneten aus Seltenen Erden enthalten. Diese Lautsprecher zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad bei geringem Gewicht aus.

Bekanntlich ist zur Wiederverwendung eines Materials die Abtrennung des wiederzuverwendenden Einzelmaterials vom Ausgangsmaterial notwendig.

In großtechnischem Maßstab wird Abfall häufig vor der Weiterverarbeitung zerkleinert. Ein Verfahren zur Zerkleinerung ist aus der US 5,678,773 bekannt. Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Trennung von Metallen und Kunststoffen durch mechanische Verfahren. Bei Magnetsystemen ist jedoch eine Trennung des magnetisierten Dauermagneten von den Eisenteilen mit dieser Methode nicht möglich.

Die Rezyklisierung von Seltenen Erden aus chemischen Verbindungen, die Seltene Erden enthalten, läßt sich gemäß der US 5,437,709 auf chemischem Wege durch Flüssigmetall-Extraktion durchführen. Das Verfahren benötigt eine aufwendige Apparatur zum Abdestillieren der Seltenen Erden von einer bei der Trennung anfallenden Metallschmelze. Es bietet keine Möglichkeit, beispielsweise bei Nd-Fe-B Magnetmaterial, gleichzeitig auch die übrigen Elemente Fe und B zurückzugewinnen.

Es besteht demnach immer noch der Bedarf nach einem einfach durchführbaren Verfahren zur Abtrennung eines Magnetmaterials von Verbundkörpern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Wiederverwendung von Dauermagneten anzugeben, welches einfach und kostensparend durchführbar ist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Abtrennung von Magnetmaterial von Verbundkörpern, welches sich auf besonders einfache Weise großtechnisch durchführen läßt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Wiederverwendung von Dauermagneten, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- Abtrennung des Magnetmaterials von einem Verbundkörper unter Einwirkung eines gasförmigen Materials, welches das Magnetmaterial durch dessen Einwirkung versprödet wobei ggf. vor und/oder während und/oder nach der Einwirkung des gasförmigen Materials eine mechanische Einwirkung auf den Verbundkörper erfolgt, welche den Vorgang der Abtrennung unterstützt,
- Wiederverwendung des gewonnenen Magnetmaterials zur Herstellung von fabrikneuen Dauermagneten.

Das Magnetmaterial wird somit aufgrund der Versprödung vom Verbundkörper bzw. von den am Magnetmaterial anhaftenden Materialien abgetrennt.

Verbundkörper gemäß der Erfindung sind ganz allgemein technische Produkte, die neben anderen Materialien Magnetmaterial enthalten. Beispiele für erfindungsgemäße Verbundkörper sind Lautsprecher, Motore, Monitore, Fernsehgeräte, HiFi-Anlagen, Computer, Peripheriegeräte usw.

Unter den Begriff "Magnetmaterial" fallen ganz allgemein magnetische Materialien, die aus einem Dauermagneten und/oder einem Weichmagneten bestehen, wobei sich mit dem Verfahren der Erfindung das Magnetmaterial von den anhaftenden nicht magnetischen Materialien trennen lassen muß.

Das erfindungsgemäß abtrennbare Dauermagnetmaterial enthält vorzugsweise Seltene Erden. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Seltene Erden sind Nd, Pr, Ce, Sm und Dy. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäß abtrennbare Magnetmaterial neben Seltenen Erden noch die Elemente Fe, Co oder B.

Der Mengenanteil, in dem die Seltenen Erden, Fe, Co oder B im Magnetmaterial vorliegen, richtet sich nach Art und Reinheit des Magnetmaterials. Das erfindungsgemäß einsetzbare Magnetmaterial enthält besonders bevorzugt Phasen der Strukturformeln $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 , oder $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$. In den Dauermagneten können neben den genannten Elementen noch andere für Dauermagnete geeignete Elemente vorhanden sein.

Ganz besonders bevorzugt lassen sich Dauermagnete wiederverwenden, die im wesentlichen aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bestehen. Beispiele für weitere erfindungsgemäß einsetzbare Dauermagnetmaterialien sind aus der EP-B-0 153 744 bekannt.

Die Abtrennung des Magnetmaterials vom Verbundkörper erfolgt unter Einwirkung eines gasförmigen Materials. Vorzugsweise handelt es sich bei dem eingesetzten gasförmigen Material um Wasserstoff.

Das gasförmige Material wirkt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 20°C (Raumtemperatur) bis 850°C und einem Druck (absolut) von 0,1 bar bis 150 bar auf das Magnetmaterial ein. Vor und während der Behandlung mit dem versprödenden gasförmigen Material kann zweckmäßigerweise, eine thermische Behandlung bei einer Temperatur erfolgen, die mindestens gleich der Curie-Temperatur des Dauermagneten ist. Diese Behandlung dient vorzugsweise der Entmagnetisierung des Dauermagneten und erleichtert die Abtrennung verschiedener Materialien.

Bereits während oder vorzugsweise nach der Versprödung kann eine Entfernung, beispielsweise zur Wiedergewinnung, des gasförmigen Materials durchgeführt werden. Dies erfolgt vorzugsweise mittels einer Temperaturbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 850°C, wobei diese Temperaturbehandlung bevorzugt unter Vakuum oder einer Edelgas-Atmosphäre durchgeführt wird. Als Temperaturbereich bei der Entfernung sind die Grenzen 400 bis 600°C besonders bevorzugt. Im Falle des dauermagnetischen Materials beispielsweise auf Basis der Legierung Nd-Fe-B wird durch die Entfernung des gasförmigen Materials wie z. B. Wasserstoff, die pulvermetallurgische Herstellung eines neuen Dauermagneten aus dem rezyklierten Material erleichtert. Hierdurch läßt sich ein Magnetmaterial erhalten, welches einen geringen Anteil Wasserstoff enthält. Dies führt zu guten Materialeigenschaften und guter Korrosionsstabilität.

Die vorstehend beschriebenen Temperaturbehandlungen lassen sich beispielsweise in einem an sich bekannten widerstandsbeheizten geschlossenen Ofen, einem Durchlauf-ofen oder in einem an sich bekannten Drehrohr-Ofen durchführen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird während der erfindungsgemäßen Abtrennung mit einem

gasförmigen Material eine mechanische Einwirkung auf den Verbundkörper durchgeführt. Diese mechanische Einwirkung kann durch übliche Zerkleinerungsmethoden, wie Mahlen, Hämmern oder Backenbrechen erfolgen.

Die Trennung der verschiedenen Bestandteile läßt sich zweckmäßig durch an sich bekannte Separationsverfahren wie Sieben, Sichten oder Magnet- bzw. Wirbelstromseparation durchführen.

Die Wiederverwendung des gewonnenen Magnetmaterials kann in der Weise durchgeführt werden, daß das gewonnene Magnetmaterial während der an sich bekannten Fertigung von fabrikneuen Magnetmaterialien als Ausgangsmaterial eingesetzt wird. Zweckmäßig ist es allerdings, daß das gewonnene Magnetmaterial frischem Ausgangsmaterial in bestimmten Teilmengen zugesetzt wird.

Vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zunächst eine grobe Trennung des Magnetmaterials von den Produkten durch mechanische Einwirkung, beispielsweise gemäß dem aus der US 5,678,773 bekannten Verfahren, durchgeführt werden. Hierbei erfolgt zweckmäßigerweise auch eine Separation von Kunststoffen und Metallen. Vorzugsweise können die häufig sehr stark magnetisierten Dauermagnete vor der Zerkleinerung noch entmagnetisiert werden, was beispielsweise durch eine Erhitzung der Produkte oberhalb der Curie-Temperatur an Luft oder unter Luftabschluß (Pyrolyse) möglich ist.

In der Regel sind die Dauermagnete mit Klebstoffen im Produkt fixiert bzw. es ist ein magnetischer Rückschluß aus Eisen durch Klebung am Dauermagneten befestigt. Nach der mechanischen Trennung bzw. Zerkleinerung können die Magnete von anhaftenden Klebstoffrückständen befreit werden. Für die Abtrennung anhaftender Klebstoffe können an sich bekannte chemische Lösungsmittel eingesetzt werden. Eine alternative Vorgehensweise kann darin bestehen, eine zusätzliche Abtrennung der Klebstoffrückstände von den Dauermagneten mittels einer Glühbehandlung unter Luftabschluß (Pyrolyse) vorzunehmen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders zweckmäßig ohne einen solchen Schritt zur Abtrennung von anhaftenden Klebstoffen durchführen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß das relativ teure Magnetmaterial nahezu pulverförmig aus dem Verbundkörper zurückgewonnen werden kann, so daß es ohne bzw. mit einer geringen Zahl zusätzliche Prozeßschritte wieder pulvermetallurgisch zu neuen Magneten hoher Qualität verarbeitet werden kann. Außerdem ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, durch geeignete Wahl der Versprödungsbedingungen verschiedene Dauermagnetlegierungen, z. B. als Schrotte, zu trennen.

Ein weiterer Vorteil ist, daß bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine hohe Ausbeute bei der Rückgewinnung des teuren Magnetmaterials erreicht werden kann.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele beschrieben, die zur Erläuterung der Erfindung dienen.

Beispiel 1:

Ein Lautsprecher für Audio- oder Videogeräte, welcher recycelt werden soll, aus einem scheibenförmigen Nd-Fe-B-Dauermagneten, einem ferromagnetischen Rückschluß in Form eines Eisentopfes und einer Eisenplatte, sowie einer Cu-Spule, und einem Lautsprecherkorb mit einer Membran, wobei der scheibenförmige Dauermagnet eine Masse von 7,1 g hat, wird einer mehrstufigen thermischen Behandlung unterzogen:

a) Glühung unter Argon-Atmosphäre 1 h bei 350°C (oberhalb der Curietemperatur des Dauermagneten). Dabei werden organische Bestandteile des Lautsprechers pyrolysiert und der Dauermagnet entmagnetisiert.

b) Abkühlung auf Raumtemperatur, anschließendes Halten der Lautsprecher unter Wasserstoffgas bei einem Druck von 1 bar für eine Zeit von 2 h. Dabei absorbiert die Nd-Fe-B-Legierung Wasserstoff und versprödet, so daß der Dauermagnet zu einem Pulver zerfällt.

c) Glühung der Lautsprechersysteme bei 450°C ca. 5 h unter Vakuum, bis ein Vakuum von 0,1 mbar erreicht ist.

d) Sieben mit einem Sieb der Maschenweite 2 mm nach der thermischen Behandlung zur Trennung der pulverförmigen Bestandteile von den massiven Bestandteilen. Die groben Bestandteile bestehen vorzugsweise aus metallischen Teilen wie dem Eisentopf; durch Magnetsparation können ferro- und unmagnetische grobe Bestandteile weiter separiert werden.

e) Sichten des verbleibenden Pulvers zur Trennung von leichteren, meist nicht-metallischen Bestandteilen. Das so erhaltene Pulver besteht zu 32,3% aus Seltenen Erden (Nd, Pr, Dy) zu 1,0% aus B und zu 66,7% aus Fe. Es werden durchschnittlich 6,8 g des Nd-Fe-B-Magneten zurückgewonnen, was einer Ausbeute von 95,8% entspricht.

f) Mahlen, Sieben und Mischen des erhaltenen Materials mit Nd-Fe-B-Pulver geeigneter Zusammensetzung, Pressen zu Formteilen und Sintern in der an sich bekannten pulvermetallurgischen Herstellungsweise zur Herstellung neuer Nd-Fe-B-Magneten.

Beispiel 2:

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch mit folgenden Unterschieden:

Die Trennung des Dauermagnetmaterials erfolgt direkt nach der Versprödungsbehandlung. Es wird ein granuliertes bzw. pulverförmiges Material erhalten, das die Magnetlegierung zu 93,8% enthält.

Beispiel 3:

Die Lautsprecher, welche Dauermagnete des Typs Nd-Fe-B enthalten, werden in einem Vakuumbehälter unter einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar bei Raumtemperatur 3 h gehalten. Anschließend werden die Membranen mechanisch entfernt und die Lautsprecher auf einem Rüttelsieb mit einer Maschenweite von 10 mm 30 min lang bewegt. Der abgetrennte Anteil (<5 mm) enthält die Nd-Fe-B-Legierung zu 88,2%.

Beispiel 4:

Ein Schrott enthält Dauermagnete des Typs Nd-Fe-B und des Typs Sm-Co in unbekanntem Verhältnis. Die Dauermagnete sind auf Keramikplatten aufgeklebt. Die Verbundkörper werden 3 h in einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar bei Raumtemperatur gehalten. Nach Sieben auf einem Rüttelsieb können von einem Teil der Verbundkörper die Magnete vollständig entfernt werden. In dem abgesiebten Anteil beträgt der Sm-Gehalt <0,3% und der Nd-Gehalt 32,1%, so daß eine vollständige Trennung der Magnetsorten gelungen ist.

Die verbleibenden Verbundplatten mit Dauermagneten

werden einer Glühung unter Wasserstoff 1 bar bei 850°C unterzogen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur sind die Dauermagnete von den Keramikplatten getrennt. Eine chemische Analyse ergibt, daß die Dauermagnete sämtlich aus Sm-Co-Magneten bestehen; der Nd-Gehalt beträgt <0,1%. 5

Die so rezyklierten Sm-Co-Magnete lassen sich leicht zu Pulver mahlen. Durch Zumischen von frischer Sm-Co-Legierung lassen sich wieder vollwertige Sm-Co-Magnete herstellen.

Alle Prozentangaben in den vorangegangenen Beispielen 10 beziehen sich auf Gewichtsanteile in Bezug auf das Gesamtgewicht des Pulvermaterials.

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Wiederverwendung von Dauermagneten umfassend die Schritte:

- Abtrennung des Magnetmaterials von einem Verbundkörper unter Einwirkung eines gasförmigen Materials, welches das Magnetmaterial durch dessen Einwirkung versprödet wobei ggf. vor und/oder während und/oder nach der Einwirkung des gasförmigen Materials eine mechanische Einwirkung auf den Verbundkörper erfolgt, welche den Vorgang der Abtrennung unterstützt, 20
- Wiederverwendung des gewonnen Magnetmaterials zur Herstellung von fabrikneuen Dauermagneten. 25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetmaterial ein Dauermagnetmaterial ist. 30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetmaterial Seltene Erden enthält.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Material Wasserstoff ist. 35

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Material bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 850°C einwirkt. 40

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Material bei einem Druck im Bereich von 0,1 bar bis 150 bar einwirkt. 45

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das nach der Abtrennung des Magnetmaterials eine Entfernung des gasförmigen Materials mittels einer Temperaturbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 850°C erfolgt, wobei diese Temperaturbehandlung unter Vakuum oder einer Edelgas-Atmosphäre durchgeführt wird. 50

55

60

65